



TITLE:

分子結晶の励起子(「励起子」,研究会報告)

AUTHOR(S):

田中, 二郎

---

CITATION:

田中, 二郎. 分子結晶の励起子(「励起子」,研究会報告). 物性研究 1970, 14(1): A50-A52

ISSUE DATE:

1970-04-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/88093>

RIGHT:

参 考 文 献

- 1) D.M.Larsen and E.J.Johnson, Proc. Int. Conf. Phys. Semiconductors, Kyōto, 1966年. p.443.
- 2) D.H.Dickey, E.J.Johnson and D.M.Larsen, Phys. Rev. Letters, 18 (1967) 599.
- 3) C.J.Summers, R.B.Dennis, B.S.Wherrett, P.G.Harper and S.D.Smith, Phys. Rev. 170 (1968) 755.
- 4) M.Nakayama, Jour. Phys. Soc. Japan, 27 (1969) 636.
- 5) D.H.Dickey and D.M.Larsen, Phys. Rev. Letters, 20 (1968) 65.
- 6) B.D.McCombe and R.Kaplan, Phys. Rev. Letters, 21 (1968) 756.
- 7) R.Kaplan and R.F.Wallis, Phys. Rev. Letters, 20 (1968) 1499.
- 8) J.Waldman, D.M.Larsen, P.E.Tannenwald, C.C.Bradley, D.R.Cohn and B.Lax, Phys. Rev. Letters, 23 (1969) 1033.
- 9) R.C.Brandt, D.M.Larsen, P.P.Crooker and G.B.Wright, Phys. Rev. Letters, 23 (1969) 240.
- 10) S.Kurita and K.Kobayashi, to be published.

分子結晶の励起子

名古屋大学理学部 田 中 二 朗

励起子の概念は、今日広く色々な問題に適用されるようになった。しかし励起子の存在をもつともはつきり示したのは、分子結晶のスペクトルにみられる Davydov 分裂であろう。Davydov 分裂が有機物の結晶で、どのような形で

観測され、どういふ知見が得られるかということは、非常に興味のある問題であるが、今回はこれに触れずに、分子結晶中の電子交換相互作用について、最近の研究を例にとつて解説する。

分子結晶の中で、異つた分子の間を、電子がどの程度容易に動きうるかという問題は、分子結晶の電子的過程を考える上で、基本的に重要なことである。これは二つの分子の上の電子が、どの程度の交換エネルギーを持っているかということに通ずる。これをはつきりさせる一番よい例は、分子自身の中にまだ結合していない不対電子を持つ、ラジカル結晶である。もとより、結晶中の分子は、お互いにファン・デル・ヴァールス距離以下に接近することは困難であるが、不対電子をもつ分子では、これがやや短縮している傾向が見られる。これはとりも直さず、電子の交換引外に由来するものである。実際に、ここで述べる Würster's イオンや、TCNQ イオンが作る結晶においては、対イオンの種類によつて分子間の距離がいろいろと変つた結晶がえられる。そこで各種類の結晶について、電子スペクトルと、帯磁率の研究を併せ行なうことによつて、この相互作用のエネルギーがどのような大きさになつてゐるかを推定した。

そこで実際に結晶構造の知られてゐる4種類の Würster's イオンと、7種類の TCNQ イオンの微結晶について、顕微分光光度計で偏光スペクトルの測定を行つた。その結果分子間電荷移動過程に伴う吸収帯が、分子間の重なり積分が大きくなるほど、強く現われることが示された。これは no-bond 構造と、charge-transfer 構造との間の行列要素  $\beta$  が、電子の重なり積分  $S$  の一次に比例し、しかも CT 構造のエネルギー  $\Delta E$  が比較的低い場合には、こういう結果が得られることがわかる。

一方この CT 相互作用によつて、基底状態は、

$$-\beta^2/\Delta E$$

だけの安定化がおこる。この場合上述のように、

$$\beta \sim kS$$

であり、 $S$  は一般に 0.1 以下の非常に小さい値である。

ところで分子間の共有結合性を考えた場合、一重項状態と三重項状態とは、ちょうど水素分子の Heitler-London 模型におけるような、一重項—三重

田中二郎，長谷川 洋・神田邦彦

項のエネルギー分裂 $\Delta$ を生ずることになる。この方の計算を行つてみると，

$$\Delta(S-T) \sim k' S^2$$

となることがわかる。ここで $k'$ は $k$ と同じオーダーの比例定数である。したがつて， $S$ が0.1以下で小さい値であるならば，CT相互作用によるエネルギーの方が，共有結合性によるエネルギー分裂よりも，大きな値となることがわかる。

このことは，CT相互作用が，一重項状態のみに起りうることからして，これらのラジカル結晶の磁性が，主としてCT相互作用によつてきまつてくるといふ結果を生じる。実際に，Würster's 塩関係の帯磁率の測定を行うと，その磁性は，linear Ising model 又は dimer model により説明されるが，一重項—三重項のエネルギー差は，CT吸収帯のスペクトル強度から推定される $\beta$ の値を用いて，ほぼ定量的な説明を与えることができた。

## 非周期電子系の光学的性質

京大理 長谷川 洋  
神田 邦彦

### § 1 序

固体の光学的性質を表わすのに，古典的な Lorentz (絶縁体) と Drude (金属) のモデルがあり，この二つの組合せとして光学スペクトルの多様性が理解される場合が多い。これを模範として，この数年われわれがやつて来た不純物帯理論をその光学スペクトルにまで拡張する。

Lorentz のモデル

$$\ddot{u} + \gamma \dot{u} + \omega_0^2 u = \frac{e}{m} E e^{-i\omega t}$$